

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-057792

(43)Date of publication of application : 12.03.1988

(51)Int.Cl.

C25B 11/10

C25B 11/04

(21)Application number : 61-201288

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
PERMELEC ELECTRODE LTD

(22)Date of filing : 29.08.1986

(72)Inventor : UEDA MINORU
WATANABE AKIO
SHIMAMUNE TAKAYUKI

(54) LEAD OXIDE-COATED ELECTRODE FOR ELECTROLYSIS AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable production of a long-life electrode which is dense, has high adhesiveness and has decreases internal stress of electrodeposition by coating an underlying layer contg. Pt and Pd oxide, intermediate layer consisting of α -PbO₂ and coating layer of β -PbO₂ contg. a fibrous material successively on a corrosion resistant metallic substrate.

CONSTITUTION: A sheet, perforated sheet, etc., consisting of Ti, Zr, Nb, Ta, or the alloys thereof, etc., are used as the substrate and the sticking area is preferably increased by subjecting the surface thereof to a ruggedness forming treatment. The underlying layer contg. the Pt and/or Pd oxide for protecting the substrate and improving the adhesiveness to the intermediate layer is formed on the surface of such substrate. The intermediate layer consisting of the α -PbO₂ to play mainly the role of connection is the formed thereon. Further, the β -PbO₂ coating layer contg. the granular or fibrous material which is electrochemically inert and has corrosion resistance is formed on the surface thereof. The effect of dispersing the internal stress of electrodeposition of the β -PbO₂ layer is obtd. by incorporating the above-mentioned granular or other material into the coating layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-57792

⑮ Int. Cl.

C 25 B 11/10
11/04

識別記号

庁内整理番号

B-6686-4K
A-6686-4K

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月12日

審査請求 有 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 酸化鉛被覆電解用電極及びその製造方法

⑰ 特 願 昭61-201288

⑱ 出 願 昭61(1986)8月29日

⑲ 発 明 者 植 田 稔 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑲ 発 明 者 渡 辺 昭 雄 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑲ 発 明 者 島 宗 孝 之 東京都町田市本町田3006番地30

⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑲ 出 願 人 ベルメテック電極株式会社 神奈川県藤沢市石川1159番地

⑲ 復代理人 弁理士 鈴木 敏弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化鉛被覆電解用電極及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 耐食性金属基体上に、白金及び／又はパラジウム酸化物を含む下地層、 α -PbO₂よりなる中間層、及び耐食性且つ電気化学的に不活性な粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β -PbO₂よりなる被覆層を順次被覆してなることを特徴とする酸化鉛被覆電解用電極。
- (2) 耐食性金属基体が、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル又はこれらの基合金である特許請求の範囲第(1)項に記載の電極。
- (3) 下地層が、白金及び／又はパラジウム酸化物と、チタン、タンタル、又はスズの酸化物の少なくとも1種からなるものである特許請求の範囲第(1)項に記載の電極。
- (4) α -PbO₂中間層の厚さが20～500 μ mである特許請求の範囲第(1)項に記載の電極。
- (5) 粒子状及び／又は繊維状物質が周期律表第IV族又は第V族から選ばれた金属又は金属の

酸化物、炭化物、窒化物又は硼化物からなるものである特許請求の範囲第(1)項に記載の電極。

- (6) 粒子状及び／又は繊維状物質が弗素樹脂からなるものである特許請求の範囲第(1)項に記載の電極。
- (7) 耐食性金属基体上に、白金及び／又はパラジウム酸化物を含む下地層を形成し、次に α -PbO₂よりなる中間層を形成し、次いで、耐食性且つ電気化学的に不活性な粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β -PbO₂よりなる被覆層を形成することを特徴とする酸化鉛被覆電解用電極の製造方法。
- (8) 耐食性金属基体の表面を予め、ブラスト処理及び／又は酸洗し、次いで下地層を形成する特許請求の範囲第(7)項に記載の電極の製造方法。
- (9) 下地層金属成分の熱分解可能な塩を含む溶液を耐食性金属基体上に塗布し、加熱処理して下地層を形成する特許請求の範囲第(7)項に記載の電極の製造方法。

00 鉛イオンを含むアルカリ性浴から電解的に α -PbO₂よりなる中間層を形成する特許請求の範囲第Ⅶ項に記載の電極の製造方法。

00 鉛イオンを含む酸性溶液に、粒子状及び／又は繊維状物質を懸濁させた電解浴から、電解的に粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β -PbO₂被覆層を形成する特許請求の範囲第Ⅶ項に記載の電極の製造方法。

02 β -PbO₂層の被覆と、粒子状及び／又は繊維状物質層の被覆とを、適宜の順序及び回数で行って粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β -PbO₂被覆層を形成する特許請求の範囲第Ⅶ項に記載の電極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、酸化鉛被覆電解用電極に関し、特に酸水溶液や有機物含有液等の電解において、酸素発生やオゾン発生、陽極酸化等を行う陽極に適した酸化鉛被覆電解用電極及びその製造方法に関するものである。

又、一般にPbO₂層は機械的にもろく、工作性に劣る上、PbO₂層の酸化作用により、チタン等の金属基体を不働態化し、通電を困難にする等の問題がある。

これらの問題点の内、金属基体と酸化鉛との付着性を改良するため、金属基体の表面積を増大させる手段を取ることが知られている(例えば、特公昭58-31396号、特公昭59-34235号)。

又、金属基体の不働態化を防止するため、金属基体上に白金族金属を部分的に放電盛金する方法(特公昭57-45835号)、基体表面に微小な貴金属部を点在させる方法(特公昭54-32435号)が提案されている。これらは、高価な貴金属を多量に使用する必要があり、実用的でない上、製造方法がかなり繁雑となる。

一方、金属基体上に、種々の下地層又は中間層を介して酸化鉛層を被覆する多くの提案が知られている。例えば、チタン基体表面に予めチタン(Ⅳ)を被覆する方法(特公昭53-45191号)、白金族金属の薄いフラッシュ層

(従来の技術と問題点)

従来から、酸化鉛を被覆した金属電極は、酸素発生電解、陽極酸化、電気メッキ、有機電解、排水電解処理用等の耐食性を要し、或いは、高い酸素過電圧を必要とする電解用陽極に適したものであるとして知られ、これまで種々の改良がなされてきている。しかし、特に実用的な面で問題点が依然として存し、工業的に広く使用されるまでには至っていない。

電極として使用される酸化鉛には、斜方晶系の α -PbO₂と、正方晶系でルチル型構造の β -PbO₂の2種がある。 α -PbO₂は β -PbO₂に比較して陽極として電解に使用する場合耐食性が悪いが、反面、チタン等の金属基体上に電解的に形成する場合には殆ど電着内部歪のない α -PbO₂を得ることができる。一方、 β -PbO₂は導電性が良く、耐食性も良好であるが、電解的に β -PbO₂を形成すると、一般的に電着内部歪が大きくなり、ひび割れを生じたり、金属基体との付着性が悪くなる問題がある。

を設ける方法(特公昭56-9236号)、白金族金属等又は金属酸化物の中間層を設ける方法(特公昭58-30957号、特公昭58-31396号、特公昭59-34235号)、第Ⅳ～第Ⅴ族元素の炭化物、ホウ化物及び／又は第Ⅳ～第Ⅵ族の珪化物及び／又は炭化珪素の中間層を設けるもの(特公昭50-72878号)、スズ化合物とアンチモン化合物からなる半導体中間層を設けるもの(特開昭52-82680号)等がある。

これらの内、白金族金属又はその酸化物を含む中間層を設ける場合、中間層自体が極めて高価で実用的でない。しかもこれらは通常電極活性物質として使用されるものであり、酸化鉛に比して一般に陽極として酸素過電圧が小さいため、酸化鉛被覆層のピンホール等を通して電解液が浸入した場合、中間層が陽極として作用し、中間層表面で電解反応によるガス発生が起これ、酸化鉛層を剥離、破壊に至らしめる危険がある。又、スズ化合物とアンチモン化合物の半導性物質に代表される、白金族金属を含まない中間層では、中間層が

陽極として作動する恐れは少ないが、導電性が不十分であり、通電上問題が残る。更に、鉛イオン半径は、 Pb^{++} (6配位)で0.78Åあり、 Sn^{++} の0.69Åや Ti^{++} の0.61Åに比較して大きいために、中間層と酸化鉛層が融合し、或いは固溶体を形成して強固に付着することが困難である。又、 β - PbO_2 層は上記のようにイオン半径が大きい、ルチル型酸化物として、それ自身も相当応力がかかっており、中間層を介しても完全な付着は困難である。

そのため、歪の少ない α - PbO_2 の使用が提案されており、特公昭55-9472号では、 α - PbO_2 と β - PbO_2 の交互の層を設けている。又、金属基体表面に銀メッキを施し、その上に α - PbO_2 を設けることも知られている(特公昭51-23494号)。これらは、歪の少ない酸化鉛層ができるが、 α - PbO_2 の耐食性の悪さや酸性液中での銀の溶解等の問題があり、未だ十分なものとは言えない。

又、電解的に形成した β - PbO_2 層自身の内部歪は、構造上必然的に現れるものであり、

又はパラジウム酸化物を含む下地層を形成し、次に α - PbO_2 よりなる中間層を形成し、次いで、耐食性且つ電気化学的に不活性な粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β - PbO_2 よりなる被覆層を形成することを特徴とする酸化鉛被覆電解用電極の製造方法である。

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明において、電極の基体として耐食性を有する金属を用いるが、非金属と認めされるチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル又はそれらの基合金が好適である。該金属基体の形状は特に限定されず、板、有孔板、棒状体、エキスパンドメタル、網状体等いずれでもよい。該基体は、後にその上に比較的厚い酸化鉛の層を被覆するので、表面を凹凸化処理し、付着面積を増大させることが好ましい。そのため、通常は比較的大きい粒径を有するグリット又はサンドを使用してブラスト処理を行う。又、硫酸、硝酸、塩酸等を用いる酸洗により基体表面に微細な凹凸を形成し、下地層との付着性の向上を図ると共に、表面の

これを解放することは特に厚付 PbO_2 の場合問題となるが、これまで適当な解決手段は知られていない。

このように、従来の酸化鉛被覆電極は、性能上や製造上等、種々の問題があり、未だ実用的に十分に優れた電極が得られなかった。(発明の目的)

本発明は、叙上の問題を解決するためになされたもので、金属基体上に緻密で付着性の優れた、且つ電着内部歪の少ない β - PbO_2 被覆を有する、長寿命で安定性の良好な酸化鉛被覆電極を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、第1に、耐食性金属基体上に、白金及び／又はパラジウム酸化物を含む下地層、 α - PbO_2 よりなる中間層、及び耐食性且つ電気化学的に不活性な粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β - PbO_2 よりなる被覆層を順次被覆してなることを特徴とする酸化鉛被覆電解用電極である。

第2に、耐食性金属基体上に、白金及び／

清浄化や活性化を行うことが望ましい。

このように、準備した金属基体の表面に基体を保護し、中間層との付着性を良くするため、白金及び／又はパラジウム酸化物を含む下地層を形成する。該下地層として形成される白金は、通常金属状であるが、パラジウムは金属状では耐食性に劣るので、酸化物となっていることが必要である。そのような下地層を形成するには、通常、熱分解法が好適であり、熱分解可能な白金及び／又はパラジウムの塩を含む溶液を塗布し、乾燥後、空気中等にて加熱、熱分解処理して白金及び／又はパラジウム酸化物を含む下地層被覆が容易に得られる。

本発明において下地層に白金及び／又はパラジウム酸化物を用いる理由は、これらの物質は酸素発生過電圧が十分大きいからである。即ち、酸化鉛電極は陽極として水溶液中で使用される場合が多いが、この時の反応は酸素発生が主である。そして、酸化鉛は酸素発生過電圧が大きいので、下地層の過電圧を大き

くしておく必要があり、上記物質がこの要求を十分満たすことが分かった。尚、貴金属を使用しない導電性酸化物、例えば、酸化スズや酸化チタンでは過電圧は十分大きい、導電性に劣り、ルテニウム、イリジウム、ロジウム等の他の貴金属では、導電性は良いものの、いずれも酸化鉛より酸素過電圧が小さいため、本発明には適しない。

又、該下地層は、白金及び／又はパラジウム酸化物のみで十分効果を達成できるが、基体との結合性をより改善し、高価な貴金属の使用量を減らす等のため、他の金属酸化物と混合して使用しても良い。他の金属酸化物として、チタン酸化物、タンタル酸化物をドーブしたチタン酸化物、スズ酸化物等が好適に用いられ、併せて下地層自身の耐食性の向上、酸素過電圧の上昇等の効果が期待できる。他の金属酸化物の組成量は下地層全量の0～90モル%が好ましい。

下地層の被覆厚さは、0.05～3 μm 程度が好適であり、0.05 μm 未満では基体を十分被

覆できず、又、3 μm を越えると電気抵抗が増大する傾向がある。下地層を形成する熱分解条件は、被覆組成により適宜選定されるが、通常空気等の酸化性雰囲気中、300～700℃で5～30分加熱処理すれば良い。所望の被覆厚さを得るためには、塗布溶液の塗布、加熱処理を繰り返して行えば良い。尚、下地層の被覆は、同一組成の被覆の繰り返しばかりでなく、組成の異なる被覆を適宜の順序で行って、全体として所望の組成の下地層を形成することも出来る。後者の場合でも、被覆自身が薄い、被覆層の加熱形成時に相互に成分が拡散し、全体として十分に導電性の高い下地層被覆が得られる。

上記した下地層に次いで、 $\alpha\text{-PbO}_2$ よりなる中間層を形成する。該 $\alpha\text{-PbO}_2$ は、基体／下地層と後記する $\beta\text{-PbO}_2$ 被覆層とのつなぎの役割を主に果たす。即ち、前記したように、 Pb^{4+} の金属イオン半径は下地層又は基体金属のチタン、スズ、タンタル、ニオブのそれに比して0.1～0.2 Å大きく、両者共ルチル型

酸化物となり、 $\beta\text{-PbO}_2$ と同型であるので、そのミスフィットがより大きく付着性が悪くなる恐れがあるので、結晶系の異なる $\alpha\text{-PbO}_2$ 中間層を介することにより、これを緩和することが出来る。従って、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 層の厚さは、このつなぎの役割を果たす範囲で薄くてよく、厚過ぎると耐食性や導電性に問題が起こる恐れがあるので、20～500 μm 程度が適当である。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 中間層の形成方法は、特に限定されるものではないが、通常、 Pb^{2+} イオンを含むアルカリ水溶液中から陽極酸化反応によって電解的に形成する方法が好適である。代表的な条件として、3～5N NaOH 水溶液中に、一酸化鉛(PbO)を溶解飽和させた電解液を用い、前記下地層を被覆した基体を陽極として、0.1～10 A/dm^2 の電流密度、温度20～60℃、電圧1～2Vで0.1～10時間電解することにより所望の厚さの中間層被覆が得られる。

このようにして、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 中間層を被覆した後、その表面に、電気化学的に不活性で耐食性を有する粒子状及び／又は繊維状の物質

を含有した $\beta\text{-PbO}_2$ 被覆層を形成する。該粒子状及び／又は繊維状物質を $\beta\text{-PbO}_2$ 層に含有させることによって、被覆層の $\beta\text{-PbO}_2$ が連続的に結合することが避けられ、形成された $\beta\text{-PbO}_2$ 層の電着内部応力を分散させる効果が得られる。 $\beta\text{-PbO}_2$ 被覆層中に含有、分散させる該物質は、耐食性があり、 $\beta\text{-PbO}_2$ 層の電気化学的活性に影響を与えないものであれば、いずれの物質も使用できる。一般に、金属酸化物は耐食性があり、反応性が少ないので好適であるが、特にTi、Ta、Zr、Hf、Nb、V等の周期律表第IV族及び第V族の金属の酸化物が有効である。同様にこれらの金属の炭化物、窒化物又は硼化物も使用できる。又、弗素樹脂も耐薬品性に優れ、反応性がないので好適に用いられる。第IV族及び第V族のうちの弁金属と称される前記の例示金属は、陽分極によって表面に不動態性の耐食酸化皮膜を形成し、反応性もないので、金属のままでも使用することができる。これらの物質の含有量は適宜選定できるが、通常、被覆層全量

の0.01~10%(重量)程度が適当である。それらの物質の粒径又は繊維径は、500 μm 以下が好ましい。このような被覆層を形成する方法は特に限定されないが、 $\beta\text{-PbO}_2$ 層を電解的に形成し、その際、電解液中に前記した粒子状及び／又は繊維状物質を分散させて行う、いわゆる分散メッキ法を併用して電解的に形成する方法が好適である。又、 $\beta\text{-PbO}_2$ 層の形成と、前記物質の導入を適宜の順序で別個に行うこともできる。即ち、 $\beta\text{-PbO}_2$ の薄層を電解的方法等により形成し、その上に繊維状及び／又は粒子状物質を塗布し、焼付け、この操作を適宜回数繰り返して、 $\beta\text{-PbO}_2$ 層と該物質層とを交互に有する被覆層としてもよい。この際の電解条件は、従来の方が適用でき、通常、硝酸鉛浴中で前記中間層被覆基体を陽極として電解すればよく、電流密度0.1~10A/dm²、温度40~80℃程度が好適である。

このようにして、粒子状及び／又は繊維状物質を含有した $\beta\text{-PbO}_2$ 被覆層を電極活性表

面とする酸化鉛被覆電極が容易に得られる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を記載するが、これらは本発明を限定するものではない。

実施例 1

板厚1.5mmの純チタン製のエキスパンドメッシュの表面を、#70(平均粒径0.7mm)のスチールグリットを使用してブラストがけを行い、次いで25%の沸騰塩酸水溶液中で15分間酸洗した。このチタンエキスパンドメッシュを基体として、その表面に厚さ0.1 μm の組成がPt:Ta=1:1(金属モル比)の白金と酸化タンタルからなる下地層を設けた。下地層は、塗布液に白金として塩化白金酸を、タンタルとして五塩化タンタルを4%塩酸水溶液に溶解したものを用い、これを基体のエキスパンドメッシュに刷毛にて塗布し、40℃で乾燥後、マッフル炉にて570℃で10分間加熱し、この操作を4回繰り返して形成した。

次いで、これを陽極として、陰極にチタン板を使用して3.5Nの苛性ソーダ水溶液に一

酸化鉛(PbO)を溶解飽和させた液を電解液として、40℃において1A/dm²の電流密度で2時間電解を行い、中間層の $\alpha\text{-PbO}_2$ 被覆層を形成した。該中間層の厚さは約100 μm であった。

更に、表面被覆層として、フッ素樹脂を含有する $\beta\text{-PbO}_2$ からなる二酸化鉛層を以下の条件で形成した。電解液として、濃度30重量%の硝酸鉛水溶液に、フッ素樹脂ディスパージョン(商品名テフロン30J:三井・デュボンフロケミカル製)を、1 ℓ につき10mg加えたものを用意した。

陰極としてチタン板を使用し、液攪拌のために液中に窒素ガスを通しながら温度65~70℃、2A/dm²にて、2時間通電した。この操作により、厚さ約300 μm のフッ素樹脂を含んだ酸化鉛層を形成することが出来た。

対比用電極として、下地層である白金・タンタル酸化物を除いたもの(対比例1)、中間層である $\alpha\text{-PbO}_2$ 層を除いたもの(対比例2)及び表面被覆層のみのもの(対比例3)

を作製した。これらの対比例試料は、上記の条件以外は全て実施例電極の作製方法と同じとした。これらの試料について、60℃、150g/ ℓ の硫酸水溶液中で陽極として、100A/dm²の電流密度で加速電解試験を行った。

その結果を第1表に示した。

これらの表から分かるように、下地層のない試料(対比例1及び対比例3)は、短時間で通電不能となり、基体から被覆が剥離した。

又、中間層を設けず、下地層の上に直接表面被覆層を設けたもの(対比例2)はある程度の寿命を認められるが、電解中に間もなく被覆層のひび割れが生じた。これに対して本実施例の電極は、500時間以上の電解で重量減少や剥離が無く、安定に長時間電解を行うことが出来ることが分かった。

(以下余白)

表 1

電極位置	下地層	中間層	被覆層	電 解 時 間 (時間)
番号	実施例 1	対比例 1	対比例 2	対比例 3
	Pt-Ta 酸化物	α -PbO ₂	弗素樹脂含有 β -PbO ₂	500
	-	α -PbO ₂	-	64
	Pt-Ta 酸化物	-	-	145
	-	-	-	30

ら、 $4A/dm^2$ の電流密度で2時間電解を行って、約1mmの厚さの被覆層を得た。電解温度は40℃であった。

この試料について、実施例1と同様、150g/lの硫酸中で加速電解試験を行ったところ、 $100A/dm^2$ にて500時間の電解を行っても電圧の上昇や、被覆層の剥離は全く認められなかった。

実施例 3

実施例1と同様にして、チタン基体を準備した。この表面に白金と酸化スズからなる下地層を形成した。下地層の形成は、n-アミルアルコキシスズのアミルアルコール溶液に塩化白金酸を溶解して塗布液とし、これを刷毛にて基体に塗布し、150℃で乾燥後、500℃で焼成した。これを2回繰り返して0.2μmの厚さの下地層被覆とした。これに実施例1と同様にして200μmの厚さの α -PbO₂層を形成した。

その上に被覆層として、チタンを分散した β -PbO₂からなる酸化鉛層を電解的に形成し

実施例 2

実施例1と同様にしてチタン基体を準備した。この表面に先ず厚さ約0.1μmの酸化タンタルの被覆を設け、次に厚さ約0.1μmの酸化パラジウムと酸化タンタルの混合酸化物からなる被覆を設けて下地層を形成した。これらの下地層は、それぞれ五塩化タンタル、塩化パラジウムと五塩化タンタルの塩酸水溶液を基体に塗布し、乾燥後、空气中550℃にて10分間加熱することによって形成した。尚、塗布-加熱は、各被覆ともそれぞれ3回繰り返した。この下地層の上に、実施例1と同様にして α -PbO₂層を設けた。但し、電解時間を1時間として、 α -PbO₂層の厚さを約100μmとした。

次いで、その上に酸化ニオブを分散した β -PbO₂からなる被覆層を電解的に形成した。電解液には、濃度35重量%の硝酸鉛水溶液に、345メッシュ全通の酸化ニオブ微粉末を、電解液1ℓにつき10g分散したものを使用した。マグネチックスターラーで激しく攪拌しながら、

チタンは、チタンスポンジをエチルアルコール中で粉碎した275メッシュ全通品を使用した。電解操作は実施例2と同様にし、電解時間を4時間とした。このようにして形成した約2mmの厚さのチタン粒子を含有する β -PbO₂被覆層を有する酸化鉛被覆電極を得た。この試料について、実施例1と同様に、150g/l H₂SO₄水溶液中で、加速電解試験を行った。

その結果、700時間の電解を行ったが、表面が変色した以外、重量変化も殆ど無く、被覆層にキレツ等の発生も全く見られなかった。
(発明の効果)

本発明は、電極基体に耐食性金属を用い、白金及び/又はパラジウム酸化物を含む下地層、 α -PbO₂よりなる中間層及び粒子状及び/又は繊維状物質を含有する β -PbO₂よりなる被覆層を順次被覆したので、基体に強固に付着し、電着歪のない堅牢で耐久性のある酸化鉛被覆電極が得られる。又、電極の不動態化や抵抗増大が防止され、より高電流密度で

の電解においても、本発明の電極は、長期間安定して使用でき、高い耐食性や高酸素過電圧を必要とする種々の電解用、或いは電解処理用の電極として極めて有用である。

特許出願人 工業技術院長

ベルメレック電極株式会社

代理人 弁理士 鈴木 敏

弁理士 大内 荘



⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-46674

⑬ Int. Cl.⁹C 25 B 11/04
11/10
11/16

識別記号

A
B

庁内整理番号

6686-4K
6686-4K
6686-4K

⑭公告 平成2年(1990)10月16日

発明の数 2 (全6頁)

⑮発明の名称 酸化鉛被覆電解用電極及びその製造方法

⑯特 願 昭61-201288

⑰公 開 昭63-57792

⑱出 願 昭61(1986)8月29日

⑲昭63(1988)3月12日

⑳発 明 者 植 田 稔 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

㉑発 明 者 渡 辺 昭 雄 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

㉒発 明 者 島 宗 孝 之 東京都町田市本町田3006番地30

㉓出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉔出 願 人 ヘルメレック電極株式会社 神奈川県藤沢市石川1159番地

㉕復代理人 弁理士 鈴木 敏弘 外1名

㉖審 査 官 酒 井 雅 英

㉗参 考 文 献 特公 昭59-34235 (JP, B 2)

1

2

⑳特許請求の範囲

1 耐食性金属基体上に、白金及び／又はパラジウム酸化物を含む下地層、 α - PbO_2 よりなる中間層、及び耐食性を有し、且つ電気化学的に不活性な粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β - PbO_2 よりなる被覆層を順次被覆してなることを特徴とする酸化鉛被覆電解用電極。

2 耐食性金属基体が、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル又はこれらの基合金である特許請求の範囲第1項に記載の電極。

3 下地層が、白金及び／又はパラジウム酸化物と、チタン、タンタル、又はスズの酸化物の少なくとも1種からなるものである特許請求の範囲第1項に記載の電極。

4 α - PbO_2 中間層の厚さが20~500 μm である特許請求の範囲第1項に記載の電極。

5 粒子状及び／又は繊維状物質が周期律表第IV族又は第V族から選ばれた金属又は金属の酸化物、炭化物、窒化物又は硼化物からなるものである特許請求の範囲第1項に記載の電極。

6 粒子状及び／又は繊維状物質が沸素樹脂から

なるものである特許請求の範囲第1項に記載の電極。

7 耐食性金属基体上に、白金及び／又はパラジウム酸化物を含む下地層を形成し、次に α - PbO_2 よりなる中間層を形成し、次いで耐食性を有し、且つ電気化学的に不活性な粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β - PbO_2 よりなる被覆層を形成することを特徴とする酸化鉛被覆電解用電極の製造方法。

8 耐食性金属基体の表面を予め、プラスト処理及び／又は酸洗し、次いで下地層を形成する特許請求の範囲第7項に記載の電極の製造方法。

9 下地層金属成分の熱分解可能な塩を含む溶液を耐食性金属基体上に塗布し、加熱処理して下地層を形成する特許請求の範囲第7項に記載の電極の製造方法。

10 鉛イオンを含むアルカリ性浴から電解的に α - PbO_2 よりなる中間層を形成する特許請求の範囲第7項に記載の電極の製造方法。

11 鉛イオンを含む酸性溶液に、粒子状及び／又は繊維状物質を懸濁させた電解浴から、電解的

に粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β - PbO_2 被覆層を形成する特許請求の範囲第7項に記載の電極の製造方法。

12 β - PbO_2 層の被覆と、粒子状及び／又は繊維状物質層の被覆とを、適宜の順序及び回数で行って粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β - PbO_2 被覆層を形成する特許請求の範囲第7項に記載の電極の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、酸化鉛被覆電解用電極に関し、特に酸水溶液や有機物含有液等の電解において、酸素発生やオゾン発生、陽極酸化等を行う陽極に適した酸化鉛被覆電解用電極及びその製造方法に関するものである。

〔従来の技術と問題点〕

従来から、酸化鉛を被覆した金属電極は、酸素発生電解、陽極酸化、電気メッキ、有機電解、排水電解処理用等の耐食性を要し、或いは、高い酸素過電圧を必要とする電解用陽極に適したものである。しかし、特に実用的な面で問題点が依然として存し、工業的に広く使用されるまでには至っていない。

電極として使用される酸化鉛には、斜方晶系の α - PbO_2 と、正方晶系でルチル型構造の β - PbO_2 の2種がある。 α - PbO_2 は β - PbO_2 に比較して陽極として電解に使用する場合耐食性が悪いが、反面、チタン等の金属基体上に電解的に形成する場合には殆ど電着内部歪のない α - PbO_2 を得ることができる。一方、 β - PbO_2 は導電性が良く、耐食性も良好であるが、電解的に β - PbO_2 を形成すると、一般的に電着内部歪が大きくなり、ひび割れを生じたり、金属基体との付着性が悪くなる問題がある。

又、一般に PbO_2 層は機械的にもろく、工作性に劣る上、 PbO_2 層の酸化作用により、チタン等の金属基体を不動態化し、通電を困難にする等の問題がある。

これらの問題点の内、金属基体と酸化鉛との付着性を改良するため、金属基体の表面積を増大させる手段を取ることが知られている（例えば、特公昭58-31396号、特公昭59-34235号）。これらは多孔質金属等を基体とするため、その製作に特

殊な技術を要し、複雑な構造となる上、機械的強度にも問題がある。

又、金属基体の不動態化を防止するため、金属基体上に白金族金属を部分的に放電盛金する方法（特公昭57-45835号）、基体表面に微小な貴金属部を点在させる方法（特公昭54-32453号）が提案されている。これらは、高価な貴金属を多量に使用する必要があり、実用的でない上、製造方法がかなり繁雑となる。

一方、金属基体上に、種々の下地層又は中間層を介して酸化鉛層を被覆する多くの提案が知られている。例えば、チタン基体表面に予めチタン（IV）を被覆する方法（特公昭53-45191号）、白金族金属の薄いフラッシュ層を設ける方法（特公昭56-9236号）、白金族金属又は金属酸化物の中間層を設ける方法（特公昭58-30957号、特公昭58-31396号、特公昭59-34235号）、第IV～第V族元素の炭化物、ホウ化物及び／又は第IV～第VI亜族の珪化物及び／又は炭化珪素の中間層を設けるもの（特公昭50-72878号）、スズ化合物とアンチモン化合物からなる半導体中間層を設けるもの（特開昭52-82680号）等がある。

これらの内、白金族金属又はその酸化物を含む中間層を設ける場合、中間層自体が極めて高価で実用的でない。しかもこれらは通常電極活性物質として使用されるものであり、酸化鉛に比して一般に陽極として酸素過電圧が小さいため、酸化鉛被覆層のピンホール等を通して電解液が浸入した場合、中間層が陽極として作用し、中間層表面で電解反応によるガス発生が起り、酸化鉛層を剝離、破壊に至らしめる危険がある。又、スズ化合物とアンチモン化合物の半導性物質に代表される、白金族金属を含まない中間層では、中間層が陽極として作動する恐れは少ないが、導電性が不十分であり、通電上問題が残る。更に、鉛イオン半径は、 Pb^{4+} （6配位）で0.78Åあり、 Sn^{4+} の0.69Åや Ti^{4+} の0.61Åに比較して大きいために、中間層と酸化鉛層が融合し、或いは固溶体を形成して強固に付着することが困難である。又、 β - PbO_2 層は上記のようにイオン半径が大きいいため、ルチル型酸化物として、それ自身も相当応力がかかつており、中間層を介しても完全な付着は困難である。

そのため、歪の少ない α - PbO_2 の使用が提案

されており、特公昭55-9472号では、 α - PbO_2 と β - PbO_2 の交互の層を設けている。又、金属基体表面に銀メッキを施し、その上に α - PbO_2 を設けることも知られている。(特公昭51-23494号)。これらは、歪の少ない酸化鉛層ができるが、 α - PbO_2 の耐食性の悪さや酸性液中での銀の溶解等の問題があり、未だ十分なものとは言えない。

又、電解的に形成した β - PbO_2 層自身の内部歪は、構造上必然的に現れるものであり、これを解放することは特に厚付 PbO_2 の場合問題となるが、これまで適当な解決手段は知られていない。

このように、従来の酸化鉛被覆電極は、性能や製造上等、種々の問題があり、未だ実用的に十分に優れた電極が得られなかった。

〔発明の目的〕

本発明は、叙上の問題を解決するためになされたもので、金属基体上に緻密で付着性の優れた、且つ電着内部歪の少ない β - PbO_2 被覆を有する。長寿命で安定性の良好な酸化鉛被覆電極を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、第1に、耐食性金属基体上に、白金及び／又はパラジウム酸化物を含む下地層、 α - PbO_2 よりなる中間層、及び耐食性を有し且つ電気化学的に不活性な粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β - PbO_2 よりなる被覆層を順次被覆してなることを特徴とする酸化鉛被覆電解用電極である。

第2に、耐食性金属基体上に、白金及び／又はパラジウム酸化物を含む下地層を形成し、次に α - PbO_2 よりなる中間層を形成し、次いで耐食性を有し且つ電気化学的に不活性な粒子状及び／又は繊維状物質を含有する β - PbO_2 よりなる被覆層を形成することを特徴とする酸化鉛被覆電解用電極の製造方法である。

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明において、電極の基体として耐食性を有する金属を用いるが、弁金属と総称されるチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル又はそれらの基合金が好適である。該金属基体の形状は特に限定されず、板、有孔板、棒状体、エキスパンドメタル、網状体等いずれでもよい。該基体は、後にその上に比較的厚い酸化鉛の層を被覆するの

で、表面を凹凸化処理し、付着面積を増大させることが好ましい。そのため、通常は比較的大きい粒径を有するグリット又はサンドを使用してブラスト処理を行う。又、蔭酸、硫酸、塩酸等を用いる酸洗により基体表面に微細な凹凸を形成し、下地層との付着性の向上を図ると共に、表面の清浄化や活性化を行うことが望ましい。

このように、準備した金属基体の表面に基体を保護し、中間層との付着性を良くする等のため、白金及び／又はパラジウム酸化物を含む下地層を形成する。該下地層として形成される白金は、通常金属状であるが、パラジウムは金属状では耐食性に劣るので、酸化物となつていなければならない。そのような下地層を形成するには、通常、熱分解法が好適であり、熱分解可能な白金及び／又はパラジウムの塩を含む溶液を塗布し、乾燥後、空気中等にて加熱、熱分解処理して白金及び／又はパラジウム酸化物を含む下地層被覆が容易に得られる。

本発明において下地層に白金及び／又はパラジウム酸化物を用いる理由は、これらの物質は酸素発生過電圧が十分大きいからである。即ち、酸化鉛電極は陽極として水溶液中で使用される場合が多いが、この時の反応は酸素発生が主である。そして、酸化鉛は酸素発生過電圧が大きいので、下地層の過電圧を大きくしておく必要があり、上記物質がこの要求を十分満たすことが分かった。尚、貴金属を使用しない導電性酸化物、例えば、酸化ズズや酸化チタンでは過電圧は十分大きい。導電性に劣り、ルテニウム、イリジウム、ロジウム等の他の貴金属では、導電性は良いものの、いずれも酸化鉛より酸素過電圧が小さいため、本発明には適しない。

又、該下地層は、白金及び／又はパラジウム酸化物のみで十分効果を達成できるが、基体との結合性をより改善し、高価な貴金属の使用量を減らす等のため、他の金属酸化物と混合して使用しても良い。他の金属酸化物として、チタン酸化物、タンタル酸化物をドーブしたチタン酸化物、ズズ酸化物等が好適に用いられ、併せて下地層自身の耐食性の向上、酸素過電圧の上昇等の効果が期待できる。他の金属酸化物の組成量は下地層全量の0~90モル%が好ましい。

下地層の被覆厚さは、0.05~3 μm 程度が好適で

7

あり、 $0.05\mu m$ 未満では基体を十分被覆できず、又、 $3\mu m$ を越えると電気抵抗が増大する傾向がある。下地層を形成する熱分解条件は、被覆組成により適宜選定されるが、通常空気等の酸化性雰囲気中、 $300\sim 700^{\circ}C$ で5～30分熱処理すれば良い。所望の被覆厚さを得るためには、塗布溶液の塗布、加熱処理を繰り返して行えば良い。尚、下地層の被覆は、同一組成の被覆の繰り返しばかりでなく、組成の異なる被覆を適宜の順序で行って、全体として所望の組成の下地層を形成することも出来る。後者の場合でも、被覆自身が薄い

ため、被覆層の加熱形成時に相互に成分が拡散し、全体として十分に導電性の高い下地層被覆が得られる。

上記した下地層に次いで、 $\alpha-PbO_2$ よりなる中間層を形成する。該 $\alpha-PbO_2$ は、基体/下地層と後記する $\beta-PbO_2$ 被覆層とのつなぎの役割を主に果たす。即ち、前記したように、 Pb^{4+} の金属イオン半径は下地層又は基体金属のチタン、スズ、タンタル、ニオブのそれに比して $0.1\sim 0.2\text{ \AA}$ 大きく、両者共ルチル型酸化物となり、 $\beta-PbO_2$ と同型であるので、そのミスフィットがより大きく付着性が悪くなる恐れがあるので、結晶系の異なる $\alpha-PbO_2$ 中間層を介することにより、これを緩和することが出来る。従つて、 $\alpha-PbO_2$ 層の厚さは、このつなぎの役割を果たす範囲で薄くてよく、厚過ぎると耐食性や導電性に問題が起こる恐れがあるので、 $20\sim 500\mu m$ 程度が適当である。 $\alpha-PbO_2$ 中間層の形成方法は、特に限定されるものではないが、通常、 Pb イオンを含むアルカリ水溶液中から陽極酸化反応によつて電解的に形成する方法が好適である。代表的な条件として、 $3\sim 5N$ $NaOH$ 水溶液中に、一酸化鉛(PbO)を溶解飽和させた電解液を用い、前記下地層を被覆した基体を陽極として、 $0.1\sim 10A/d\text{ cm}^2$ の電流密度、温度 $20\sim 60^{\circ}C$ 、電圧 $1\sim 2V$ で $0.1\sim 10$ 時間電解することにより所望の厚さの中間層被覆が得られる。

このようにして、 $\alpha-PbO_2$ 中間層を被覆した後、その表面に、電気化学的に不活性で耐食性を有する粒子状及び/又は繊維状の物質を含有した $\beta-PbO_2$ 被覆層を形成する。該粒子状及び/又は繊維状物質を $\beta-PbO_2$ 層に含有させることによつて、被覆層の $\beta-PbO_2$ が連続的に結合する

8

ことが避けられ、形成された $\beta-PbO_2$ 層の電着内部応力を分散させる効果が得られる。 $\beta-PbO_2$ 被覆層中に含有、分散させる該物質は、耐食性があり、 $\beta-PbO_2$ 層の電気化学的活性に影響を与えないものであれば、いずれの物質も使用できる。一般に、金属酸化物は耐食性があり、反応性が少ないので好適であるが、特に Ti 、 Ta 、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 V 等の周期律表第IV族及び第V族の金属の酸化物が有効である。同様にこれらの金属の炭化物、窒化物又は硼化物も使用できる。又、弗素樹脂も耐薬品性に優れ、反応性が無いので好適に用いられる。第IV族及び第V族のうちの弁金属と称される前記の例示金属は、陽分極によつて表面に不動態性の耐食酸化皮膜を形成し、反応性もないので、金属のままでも使用することができる。これらの物質の含有率は適宜選定できるが、通常、被覆層全量の $0.01\sim 10\%$ (重量)程度が適当である。それらの物質の粒径又は繊維径は、 $500\mu m$ 以下が好ましい。このような被覆層を形成する方法は特に限定されないが、 $\beta-PbO_2$ 層を電解的に形成し、その際、電解液中に前記した粒子状及び/又は繊維状物質を分散させて行う、いわゆる分散メツキ法を併用して電解的に形成する方法が好適である。又、 $\beta-PbO_2$ 層の形成と、前記物質の導入を適宜の順序で別個に行うこともできる。即ち、 $\beta-PbO_2$ 薄層を電解的方法等により形成し、その上に繊維状及び/又は粒子状物質を塗布し、焼付け、この操作を適宜回数繰り返して、 $\beta-PbO_2$ 層と該物質層とを交互に有する被覆層としてもよい。この際の電解条件は、従来の方が適用でき、通常、硝酸鉛浴中で前記中間層被覆基体を陽極として電解すればよく、電流密度 $0.1\sim 10A/d\text{ cm}^2$ 、温度 $40\sim 80^{\circ}C$ 程度が好適である。

このようにして、粒子状及び/又は繊維状物質を含有した $\beta-PbO_2$ 被覆層を電極活性表面とする酸化鉛被覆電極が容易に得られる。

【実施例】

以下、本発明の実施例を記載するが、これらは本発明を限定するものではない。

実施例 1

板厚 $1.5mm$ の純チタン製のエキスパンドメッシュの表面を、 $\#70$ (平均粒径 $0.7mm$)のスチールグリットを使用してブラストがけを行い、次いで25

%の沸騰塩酸水溶液中で15分間酸洗した。このチタンエクスパンドメツシュを基体として、その表面に厚さ $0.1\mu\text{m}$ の組成がPt:Ta=1:1(金属モル比)の白金と酸化タンタルからなる下地層を設けた。下地層は、塗布液に白金として塩化白金酸を、タンタルとして五塩化タンタルを4%塩酸水溶液に溶解したものをうい、これを基体のエクスパンドメツシュに刷毛にて塗布し、 40°C で乾燥後、マツフル炉にて 570°C で10分間加熱し、この操作を4回繰り返して形成した。

次いで、これを陽極として、陰極にチタン板を使用して3.5Nの苛性ソーダ水溶液に一酸化鉛(PbO)を溶解飽和させた液を電解液として、 40°C において $1\text{A}/\text{d}\text{m}^2$ の電流密度で2時間電解を行い、中間層の $\alpha\text{-PbO}_2$ 被覆層を形成した。該中間層の厚さは約 $100\mu\text{m}$ であつた。

更に、表面被覆層として、フッ素樹脂を含有する $\beta\text{-PbO}_2$ からなる二酸化鉛層を以下の条件で形成した。電解液として、濃度30重量%の硝酸鉛水溶液に、フッ素樹脂デイスパーション(商品名テフロン30J;三井・デュボンフロロケミカル製)を、1ℓにつき10ml加えたものを用意した。

陰極としてチタン板を使用し、液攪拌のために液中に窒素ガスを通してながら温度 $65\sim 70^\circ\text{C}$ 、*

* $2\text{A}/\text{d}\text{m}^2$ にて、2時間通電した。この操作により、厚さ約 $300\mu\text{m}$ のフッ素樹脂を含んだ酸化鉛層を形成することが出来た。

対比用電極として、下地層である白金-タンタル酸化物を除いたもの(対比例1)、中間層である $\alpha\text{-PbO}_2$ 層を除いたもの(対比例2)及び表面被覆層のみのもの(対比例3)を作成した。これらの対比例試料は、上記の条件以外はすべて実施例電極の作成方法と同じとした。これらの試料について、 60°C 、 $150\text{g}/\ell$ の硫酸水溶液中で陽極として、 $100\text{A}/\text{d}\text{m}^2$ の電流密度で加速電解試験を行つた。。

その結果を第1表に示した。

これらの表から分かるように、下地層のない試料(対比例1及び対比例3)は、短時間で通電不能となり、基体から被覆が剥離した。

又、中間層を設けず、下地層の上に直接表面被覆層を設けたもの(対比例2)はある程度の寿命を認められるが、電解中に間もなく被覆層のひび割れが生じた。これに対して本実施例の電極は、500時間以上の電解で重量少や剥離が無く、安定に長時間電解を行うことが出来ることが分かつた。

第 1 表

番号	電 極 被 覆			寿命 (時間)
	下地層	中間層	被覆層	
実施例 1	Pt-Ta酸化物	$\alpha\text{-PbO}_2$	弗素樹脂含有 $\beta\text{-PbO}_2$	500以上
対比例 1	—	$\alpha\text{-PbO}_2$	//	64
対比例 2	Pt-Ta酸化物	—	//	145
対比例 3	—	—	//	30

実施例 2

実施例1と同様にしてチタン基体を準備した。この表面に先ず厚さ約 $0.1\mu\text{m}$ の酸化タンタルの被覆を設け、次に厚さ約 $0.1\mu\text{m}$ の酸化パラジウムと酸化タンタルの混合酸化物からなる被覆を設けて下地層を形成した。これらの下地層は、それぞれ五塩化タンタル、塩化パラジウムと五塩化タンタルの塩酸水溶液を基体に塗布し、乾燥後、空气中 550°C にて10分間加熱することによって形成した。尚、塗布-加熱は、各被覆ともそれぞれ3回繰り返した。

この下地層の上に、実施例1と同様にして $\alpha\text{-PbO}_2$ 層を設けた。但し、電解時間を1時間として、 $\alpha\text{-PbO}_2$ 層の厚さを約 $100\mu\text{m}$ とした。

次いで、その上に酸化ニオブを分散した $\beta\text{-PbO}_2$ からなる被覆層を電解的に形成した。電解液には、濃度35重量%の硝酸鉛水溶液に、345メツシュ全通の酸化ニオブ微粉末を、電解液1ℓにつき10g分散したものを使用した。マグネチックスターラーで激しく攪拌しながら、 $4\text{A}/\text{d}\text{m}^2$ の電流密度で2時間電解を行つて、約1mmの厚さの

11

被覆層を得た。電解温度は40°Cであつた。

この試料について、実施例1と同様、150g/ℓの硫酸中で加速電解試験を行つたところ、100A/d cm^2 にて500時間の電解を行つても電圧の上昇や、被覆層の剝離は全く認められなかつた。

実施例 3

実施例1と同様にして、チタン基体を準備した。この表面に白金と酸化スズからなる下地層を形成した。下地層の形成は、n-アミルアルコールシスズのアミルアルコール溶液に塩化白金酸を溶解して塗布液とし、これを刷毛にて基体に塗布し、150°Cで乾燥後、500°Cで焼成した。これを2回繰り返して0.2 μm の厚さの下地層被覆とした。これに実施例1と同様にして200 μm の厚さの α - PbO_2 層を形成した。

その上に被覆層として、チタンを分散した β - PbO_2 からなる酸化鉛層を電解的に形成した。チタンは、チタンスポンジをエチルアルコール中で粉碎した275メッシュ全通品を使用した。電解操作は実施例2と同様にし、電解時間を4時間とした。このようにして形成した約2mmの厚さのチタ

12

ン粒子を含有する β - PbO_2 被覆層を有する酸化鉛被覆電極を得た。この試料について、実施例1と同様に、150g/ℓ H_2SO_4 水溶液中で、加速電解試験を行つた。

5 その結果、700時間の電解を行つたが、表面が変色した以外、重量変化も殆ど無く、被覆層にキレツ等の発生も全く見られなかつた。

〔発明の効果〕

本発明は、電極基体に耐食性金属を用い、白金及び/又はパラジウム酸化物を含む下地層、 α - PbO_2 よりなる中間層及び耐食性を有し、且つ電気化学的に不活性な粒子状及び/又は繊維状物質を含有する β - PbO_2 よりなる被覆層を順次被覆したので、基体に強固に付着し、電着歪のない堅
10 牢で耐久性のある酸化鉛被覆電極が得られる。又、電極の不動態化や抵抗増大が防止され、より高電流密度での電解においても、本発明の電極は、長期間安定して使用でき、高い耐食性や高酸素過電圧を必要とする種々の電解用、或いは電解
15 処理用の電極として極めて有用である。